

DEUTSCHES  PATENTAMT

## AUSLEGESCHRIFT 1 022 382

F 20014 IVb/39c

ANMELDETAG: 12. APRIL 1956

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT:

9. JANUAR 1958

## 1

Gemäß der Veröffentlichung von Ziegler (Angew. Chemie, 67, S. 541 [1955]) lassen sich niedere Olefine mit Polymerisationsergermischungen aus Verbindungen der Übergangsmetalle der IV. bis VI. Gruppe und metallorganischen Verbindungen, vornehmlich des Aluminiums, bei mäßigen Drucken und Temperaturen zu hochmolekularen, für die Verarbeitung zu technischen Gebrauchsartikeln bevorzugt geeigneten Produkten polymerisieren. Derartige Verfahren werden als Niederdruckverfahren bezeichnet.

Gemäß Patentanmeldung F 16 790 IVb/39c ist vorgeschlagen, daß man die aus der Umsetzung von z. B. Titansalzen mit Aluminiumalkyl-Halogeniden entstehenden, in Kohlenwasserstoffen unlöslichen Salze niedriger Wertigkeitsstufe des Titans vorteilhaft aus den Polymerisationsergermischungen isoliert, sie portionsweise oder kontinuierlich den Polymerisationsansätzen zufügt und mit metallorganischen Verbindungen, wie Alkyl-Aluminium-Chloriden, nach Belieben aktiviert. Hierbei entstehen vielfach Polymerisate mit hohen Molekulargewichten.

Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der bei diesen Verfahren verwendeten Katalysatoren gegen hydrolysierende Einflüsse bemüht man sich, Spuren von Feuchtigkeit in Apparaturen, Lösungsmitteln und Monomeren soweit wie möglich auszuschließen.

Für viele technische Zwecke ist aber gerade die Herstellung von Polymerisaten mit kleineren Durchschnittsmolekulargewichten erwünscht.

Es wurde nun gefunden, daß man niedere Olefine, vorzugsweise Äthylen und/oder Propylen, nach dem Niederdruckverfahren dadurch polymerisieren kann, daß man der Polymerisationsmischung geringe Mengen Wasser zusetzt.

Für die technische Ausnutzung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es gleichgültig, ob man den Wassergehalt der bei der Polymerisation verwendeten Substanzen (Lösungsmittel, Monomere) überwacht und gegebenenfalls so regelt, daß die für eine optimale Wirkung der Katalysatoren erforderliche Menge Wasser im Polymerisationsansatz vorhanden ist, oder ob man den nach der Patentanmeldung F 16 790 IVb/39c hergestellten, im Polymerisationsmedium unlöslichen Salzen des Titans vor ihrer Verwendung als Polymerisationskatalysatoren die für eine optimale Wirksamkeit erforderliche Wassermenge zusetzt.

Die zur Aktivierung gemäß der vorliegenden Erfindung notwendige Menge Wasser liegt unter 8 Molprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Molprozent, bezogen auf die im Polymerisationsmedium unlöslichen Salze des niederenwertigen Titans. Wenn man in der angegebenen Weise verfährt, läßt sich ein Maximum der Wirkung feststellen. Polymerisate, die auf diese Weise bei erhöhter Polymerisationsgeschwindigkeit entstehen, haben reduzierte

Verfahren zur Polymerisation  
von niederen Olefinen

## Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning,  
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr.-Ing. Gerhard Seydel, Bad Soden (Taunus),  
Dr. Claus Beermann, Dr. E. Junghanns  
und Dr. Heinz Joachim Bahr,  
Frankfurt/M.-Unterliederbach,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

Viskositäten (als Maß für die Molekulargewichte), die im technisch vielfach erwünschten Bereich liegen.

## Beispiel 1

Die zunächst genannten Angaben beziehen sich auf die Durchführung der Polymerisation ohne Gegenwart von Wasser, d. h., sie dienen zu Vergleichszwecken. Ein Dispergiermittel, das z. B. aus aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen des Siedebereiches 80 bis 220° besteht und das geeigneterweise (Aufbewahren, Aufkochen oder Destillieren über Trockenmitteln bei Überlagerung mit 100%igem Stickstoff) von Spuren gelösten Sauerstoffs und Wassers befreit und unter strömendem reinstem Stickstoff in eine Polymerisationsapparatur übergeführt wurde, wird mit Äthylen gesättigt, das durch Behandlung mit Trockenmitteln und einer verdünnten Lösung einer metallorganischen Verbindung in einem Kohlenwasserstoff ebenfalls von Spuren Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit wurde. In dem Dispergiermittel wird Titantrichlorid suspendiert, das nach Patentanmeldung F 16 790 IVb/39c in sauerstoff- und wasserfreiem Dispergiermittel bei Überlagerung von 100%igem Stickstoff hergestellt wurde. Das Dispergiermittel wurde vorher auf die vorgesehene Polymerisationstemperatur, beispielsweise 60°, erwärmt. Bei der Dosierung wird die Apparatur für die Herstellung des Titantrichlorids direkt mit der Polymerisationsapparatur verbunden. Gleichzeitig mit dem Titantrichlorid wird dem Dispergiermittel so viel Diäthylaluminiummonochlorid zugesetzt, daß das Molverhältnis

Titan zu Aluminium bei 1 bis 2 : 1 liegt. Sofort beginnt sich Polymerisat abzuscheiden. Durch Zuleiten von weiterem sauerstoff- und feuchtigkeitsfreiem Äthylen wird der Gasdruck auf wenig über Normaldruck konstant gehalten. Die Äthylen-Aufnahmegeschwindigkeit steigt innerhalb von 30 bis 60 Minuten auf einen Wert, der von der Konzentration an Titantrichlorid und dem Molverhältnis Titan zu Aluminium abhängt (s. Tabelle).

Polymerisationsgeschwindigkeit von Äthylen mit Titantrichlorid und Diäthylaluminiummonochlorid unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit

Diäthylaluminiummonochlorid mMol/l	Titantrichlorid (mMol/l)					
	2	4	8	16	24	32
2 .....	1,7	—	6,7	—	—	—
4 .....	—	7	9,5	—	—	—
8 .....	—	—	18	—	—	—
12,3 .....	—	—	—	33,7	—	—
18,4 .....	—	—	22	—	41,5	—
24,5 .....	—	—	—	—	—	66

(Die Zahlen bedeuten g Polymerisat pro Liter Dispergierrmittel und Stunde.)

Wenn so viel Polymerisat entstanden ist, daß sich die Suspension nicht mehr gleichmäßig rühren läßt, wird die Polymerisation durch Zusatz von etwas Aceton oder Butanol beendet. Die reduzierten Viskositäten der in bekannter Weise aufgearbeiteten Polymerisate, gemessen in 0,5%iger Lösung in Tetrahydronaphthalin, als Maß für den Polymerisationsgrad, liegen in allen Fällen bei und weit über 50.

Die nachfolgenden Angaben betreffen ein erfindungsgemäßes Beispiel.

In einem wasserfreien Dispergierrmittel gemäß den obigen Angaben wird Wasser bis zur Sättigung (25mg/l bei 20°, 125 mg/l bei 60°) gelöst. Aus wassergesättigtem und absolut trockenem Dispergierrmittel stellt man Lösungen mit beliebigen, sehr kleinen Mengen Wasser her. Zu diesem Dispergierrmittel wird Titantrichlorid, gemäß Patentanmeldung F 16 790 IVb/39c und vorstehenden Angaben, unter vollständigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit hergestellt, in geeigneter Konzentration, z. B. 8 bis 10 mMol/l, zugesetzt. Die Suspension wird, mit reinstem Stickstoff überlagert, bei der vorgesehenen Polymerisationstemperatur, beispielsweise 60°, 2 Stunden gerührt. Dann wird der Stickstoff durch Äthylen verdrängt und Diäthylaluminiummonochlorid im Molverhältnis Titan zu Aluminium 1 : 0,5 bis 1, in einer Portion oder gleichmäßig über die Dauer der Polymerisation verteilt, zugesetzt. Nach kurzer Zeit setzt die Polymerisation ein. Liegt die Menge des eingesetzten Wassers zwischen 2 und 80 mMol pro Mol Titantrichlorid, so steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit auf Werte an, die zum Teil weit über den obengenannten liegen. Polymerisationsgeschwindigkeiten von 100 bis 130 g Polymerisat pro Liter Dispergierrmittel und Stunde werden erzielt, wenn die Wassermenge 5 bis 50 mMol pro Mol Titantrichlorid beträgt. Die bei hoher Polymerisationsgeschwindigkeit gebildeten, nach Beendigung der Polymerisation in

üblicher Weise aufgearbeiteten Polymerisate haben reduzierte Viskositäten zwischen 2 und 6.

#### Beispiel 2

Gasförmiges Äthylen wird in geeigneter Weise mit Wasserdampf gesättigt. Durch Mischen zweier Äthylen-gasströme, von denen der eine trocken, der andere mit einer bekannten Menge Wasserdampf beladen ist, stellt man einen Äthylenstrom mit beliebigem bekanntem Wassergehalt her. Das so mit kleinen Mengen Wasserdampf beladene Äthylen wird in der oben beschriebenen Weise zur Polymerisation verwendet. Der Wassergehalt des Äthylens wird so geregelt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit Werte von 50 bis 100 g pro Liter Dispersionsmittel und Stunde erreicht. Man erhält Polymerisate mit reduzierten Viskositäten zwischen 3 und 6.

#### Beispiel 3

Titantrichlorid, das gemäß der Patentanmeldung F 16 790 IVb/39c und Beispiel 1 unter vollständigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit hergestellt wurde, wird in Form einer konzentrierten, z. B. etwa 1- bis 2molaren Suspension im Dispergierrmittel unter Rühren mit sehr kleinen Mengen Wasser versetzt, die der Suspension in Form von Wasserdampf zugeführt werden, mit dem eingeleiteter sauerstofffreier Stickstoff schwach beladen ist. Die Zuführung erfolgt so langsam, daß das suspendierte Titantrichlorid gleichmäßig mit dem Wasserdampf reagiert. Die Behandlung wird beendet, wenn das Titantrichlorid seine optimale Wirksamkeit als Katalysator für die Äthylenpolymerisation erreicht hat. Die Verbesserung der katalytischen Wirkung des Titantrichlorids wird durch Polymerisationsversuche mit kleinen Mengen des mit Wasser behandelten Ansatzes verfolgt. Das so mit Spuren von Wasser formierte Titantrichlorid wird in bekannter Weise für die Äthylenpolymerisation verwendet.

Man erhält Polymerisate mit reduzierten Viskositäten zwischen 2 und 6.

#### PATENTANSPRUCHE:

1. Verfahren zur Polymerisation von niederen Olefinen, vorzugsweise des Äthylens und/oder Propylens, nach dem Niederdruckverfahren, besonders gemäß Patentanmeldung F 16 790 IVb/39c, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationsmischung geringe Mengen Wasser zugesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungsmittel verwendet, in denen geringe Mengen Wasser gelöst sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Monomere verwendet, die einen geringen Wassergehalt haben.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach Patentanmeldung F 16 790 IVb/39c hergestellten Salze des Titans vor ihrer Verwendung als Polymerisationskatalysatoren mit geringen Mengen Wasser behandelt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Wassermenge 0,5 bis 5 Molprozent, bezogen auf die im Polymerisationsmedium unlöslichen Salze des Titans, beträgt.